

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/32386 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13, 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11699

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Oktober 2001 (10.10.2001)

[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath (DE). **HÖF-
FKES, Horst** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,
40595 Düsseldorf (DE). **MÖLLER, Hinrich** [DE/DE];
Haydnstrasse 27, 40789 Monheim (DE). **HOWORKA,**
Wilfried [DE/DE]; Kappeler Strasse 22, 40597 Düsseldorf
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 51 773.0 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEEN, Astrid**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/32386 A2

(54) Title: NOVEL USE OF SHORT-CHAINED CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung: NEUE VERWENDUNG VON KURZKETTIGEN CARBONSÄUREN

(57) Abstract: According to the invention, short-chained carboxylic acids can be used to significantly increase the colour stability of dyed fibres, especially keratinous fibres.

(57) Zusammenfassung: Durch die Verwendung von kurzkettigen Carbonsäuren wird die Farbstabilität gefärbter Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, deutlich erhöht.

„Neue Verwendung von kurzkettigen Carbonsäuren“

Die Erfindung betrifft die Verwendung von kurzkettigen Carbonsäuren zur Farbstabilisierung von Färbungen keratinischer Fasern, entsprechende Zubereitungen sowie Verfahren zum Färben von Fasern sowie Verfahren zum Pflegen gefärbter Fasern.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbaus- bildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu

einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintritt.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden. Auch hier können dann Probleme hinsichtlich der Echtheit der Färbungen auftreten.

Es hat nicht an Anstrengungen gefehlt, die Echtheit von Färbungen keratinischer Fasern zu verbessern. Eine Entwicklungsrichtung ist die Optimierung der Farbstoffe selbst bzw. die Synthese neuer, modifizierter Farbstoffmoleküle. Eine weitere Entwicklungsrichtung ist

die Suche nach Zusätzen für die Färbemittel, um die Echtheit der Färbungen zu erhöhen. Eine bekannte Problemlösung ist, dem Färbemittel UV-Filter zuzusetzen. Diese Filtersubstanzen werden beim Färbeprozess zusammen mit dem Farbstoff auf das Haar aufgebracht, wodurch in vielen Fällen eine deutliche Steigerung der Stabilität der Färbung gegen die Einwirkung von Tages- oder Kunstlicht erzielt wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den Einsatz von kurzkettigen Carbonsäuren als Wirkstoffe die Farbstabilität von Färbungen insbesondere keratinischer Fasern signifikant gesteigert werden kann. Unter Farbstabilität im Sinne der Erfindung ist die Erhaltung der ursprünglichen Färbung hinsichtlich Nuance und/oder Intensität zu verstehen, wenn die keratinische Faser dem wiederholten Einfluß von wäßrigen Mitteln, insbesondere tensidhaltigen Mitteln wie Shampoos, ausgesetzt wird.

Carbonsäuren sind bereits seit langem bekannt und werden vielfach in kosmetischen Mitteln zur Einstellung des pH-Wertes oder in Peelingmitteln als Wirkstoff zur Reinigung der Haut eingesetzt. Weiterhin werden beispielsweise Salicylsäure oder Benzoesäure zur Stabilisierung kosmetischer Mittel gegen mikrobiellen Befall eingesetzt. In der DE 197 20 366 A1 werden Haarreinigungsmittel beschrieben, welche Fruchtsäuren enthalten und den Glanz des Haares verbessern. Es findet sich jedoch kein Hinweis auf eine Farbstabilisierung und Intensivierung der Färbung keratinischer Fasern. Die DE 195 25 821 A1 offenbart Haarbehandlungsmittel, welche Benzoesäure oder deren physiologisch verträgliche Salze enthalten. Die Benzoesäure wird gemäß der Lehre dieser Schrift jedoch zur Erzielung einer stabilen Viskosität bei der Herstellung einer Emulsion zur Haarbehandlung auf kaltem Wege verwendet. Hinweise auf eine Verwendung zur Farbstabilisierung finden sich nicht. Die DE 31 01 011 A1 offenbart Haarbehandlungsmittel enthaltend aliphatische organische Säuren als haarkonditionierenden Bestandteil. Weiterhin wird die Verwendung organischer Säuren in der DE 36 02 746 A1 sowie der DE 41 13 675 A1 zur Haarbehandlung offenbart. Beide Schriften lehren die Verwendung dieser Mittel für schnell nachfettendes Haar. Es fehlt jeglicher Hinweis auf eine Erhöhung der Farbstabilität und Intensität der Färbung keratinischer Fasern. Schließlich offenbart die DE 197 28 832 A1 Mittel zur Erhöhung des Glanzes von Haaren enthaltend freie Carbonsäuren mit einem Schmelzpunkt zwischen -5°C und $+42^{\circ}\text{C}$. Auch in dieser Schrift

findet sich nicht der geringste Hinweis auf eine Erhöhung der Farbstabilität keratinischer Fasern.

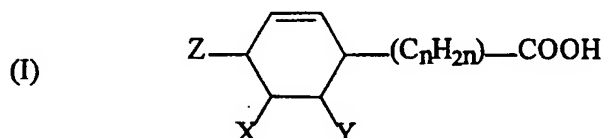
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kosmetische Mittel enthaltend kurzkettige Carbonsäuren und/oder kurzkettiger Carbonsäurederivate und/oder deren Salze (A) als Wirkstoffe zur Farbstabilisierung der Färbung von Fasern.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivate im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim oder Nitril vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Wirkstoffe seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoesäure, o,m,p-Phthalsäure,

Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Napthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (I) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.

Dicarbonsäuren der Formel (I) sind in der Literatur bekannt.

Ein Herstellungsverfahren ist beispielsweise der US-Patentschrift 3,753,968 zu entnehmen. Die deutsche Patentschrift 22 50 055 offenbart die Verwendung dieser Dicarbonsäuren in flüssigen Seifenmassen. Aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 33 291 sind deodorierende Mittel bekannt, die Zink- oder Magnesiumsalze dieser Dicarbonsäuren enthalten. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 35 03 618 Mittel zum Waschen und Spülen der Haare bekannt, bei denen durch Zusatz dieser Dicarbonsäuren eine merklich verbesserte haarkosmetische Wirkung der im Mittel enthaltenen wasserlöslichen ionischen Polymeren enthalten wird. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 197 54 053 Mittel zur Haarbehandlung bekannt, welche pflegende Effekte aufweisen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber der geringste Hinweis auf die überraschenden Effekte in bezug auf die farberhaltende Wirkung zu entnehmen.

Die Dicarbonsäuren der Formel (I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z.B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

Es sind solche Dicarbonsäuren der Formel (I) bevorzugt, bei denen R^1 steht für eine lineare oder methylverzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 6 bis 10.

Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexylring unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.

Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie

Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Daneben können jedoch auch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Die Natrium-, Kalium-, Ammonium- sowie Argininsalze sind bevorzugte Salze. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure als Wirkstoff (A) aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre alle isomeren Formen, wie cis – trans – Isomere, Diastereomere und chirale Isomere.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (A) sind in den Mitteln in Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 Gew.% bis zu 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 Gew.% bis zu 5 Gew.% enthalten.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, den farberhaltenden Wirkstoff (A) direkt in Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, den erfindungsgemäßen Wirkstoff (A) in Kombination mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten (B) einzusetzen.

Als solche können Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- (B1) und Kuppler-Typ (B2), natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe (C) und Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diamino-

phenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (B2) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol und dessen Derivate, m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, Di beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,

Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-

5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen naturanaloger Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind

Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwickler-komponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wäßriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen

Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sein können.

Als Fettalkohole können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit $C_6 - C_{30}$ -, bevorzugt $C_{10} - C_{22}$ - und ganz besonders bevorzugt $C_{12} - C_{22}$ - Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol®, z.B. Stenol® 1618 oder Lanette®, z.B. Lanette® O oder Lorol®, z.B. Lorol® C8,

Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, z.B. Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 oder Isocarb® 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona®, White Swan®, Coronet® oder Fluilan® käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelmwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittau.

Die Einsatzmenge beträgt 0,1 - 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 - 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern, welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von $C_6 - C_{30}$ - Fettsäuren mit $C_2 - C_{30}$ - Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilanit® IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol® LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol® J 600), Isopropylpalmitat (Rilanit® IPP), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Di-n-butyladipat (Cetiol® B), Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).
- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,

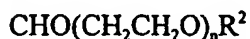
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der

Formel

(II),

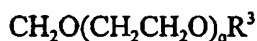


|



(II)

|



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, daß mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe $(m+n+q)$ steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R^1 für einen Acylrest und R^2 und R^3 für Wasserstoff und die Summe $(m+n+q)$ ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 – 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 – 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

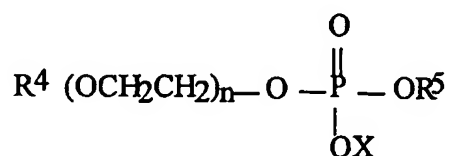
Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes gesteigert werden kann, wenn er mit Hydroxycarbonsäureestern kombiniert wird. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, Zuckersäure, Schleimsäure oder Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C_{12} - C_{15} -Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Die Einsatzmenge der Hydroxycarbonsäureester beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.% bezogen auf das Mittel, bevorzugt 0,1 – 10 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,1 – 5 Gew.%.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Kombination des farberhaltenden Wirkstoffes mit Tensiden (E) erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Tenside. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wäßriger Lösung stark hydratisiert sind. Weitergehende Definitionen und Eigenschaften von Tensiden finden sich in „H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994“. Die zuvor wiedergegebene Begriffsbestimmung findet sich ab S. 190 in dieser Druckschrift.

Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,

- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (III),



(III)

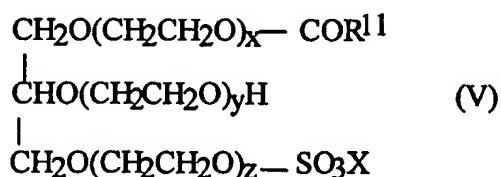
in der R^4 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff, einen Rest $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^4$ oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9$, mit R^6 bis R^9 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 -Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (IV)



in der R^{10}CO - für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2 , CHCH_3CH_2 und/oder CH_2CHCH_3 , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (V)



in der R^{11}CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid,

Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (V) eingesetzt, in der $R^{11}CO$ für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie sie beispielsweise in der EP-B1 0 561 825, der EP-B1 0 561 999, der DE-A1 42 04 700 oder von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed in J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) beschrieben worden sind,

- Amidethercarbonsäuren wie sie in der EP 0 690 044 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte aus $C_8 - C_{30}$ - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisoft® - Typen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykol-ethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminohydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_8 - C_{24}$ - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine

freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂-C₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
 - mit einem Methyl- oder C₂-C₆-Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis) erhältlichen Typen,
 - C₁₂-C₃₀-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
 - Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
 - Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol – Typen (Cognis),
 - alkoxilierte Triglyceride,
 - alkoxilierte Fettsäurealkylester der Formel (VI)
- $$R^{12}CO-(OCH_2CHR^{13})_nOR^{14} \quad (VI)$$

in der R¹²CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹³ für Wasserstoff oder Methyl, R¹⁴ für li-

neare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether, wie sie beispielsweise in der DE-OS 19738866 beschrieben sind,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (VII),
$$R^{15}O-[G]_p \quad (VII)$$

in der R^{15} für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B. Salka in Cosm.Toil. 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VII) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten.

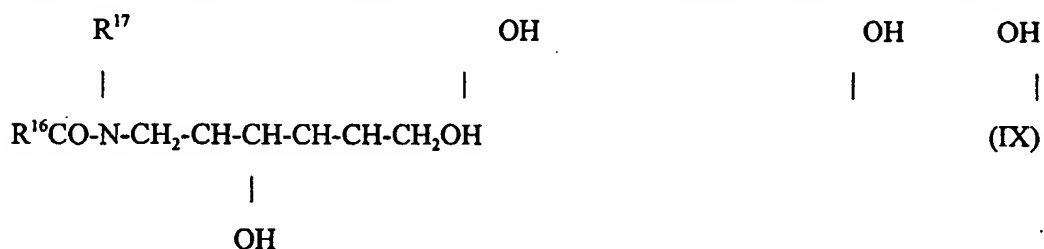
Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{15} kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nicht-ionisches Tensid der Formel (VIII),



in der $R^{16}CO$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{17} für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema

von H.Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (IX) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IX) eingesetzt, in der R^{17} für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und $R^{16}CO$ für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IX), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-

Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 - 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 - 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls kationische Tenside (E6) vom Typ der quarternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte

quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Die kationischen Tenside (E6) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes durch Emulgatoren (F) gesteigert werden. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Weiterführende Definitionen und Eigenschaften von Emulgatoren finden sich in „H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994“. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,

- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C – Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

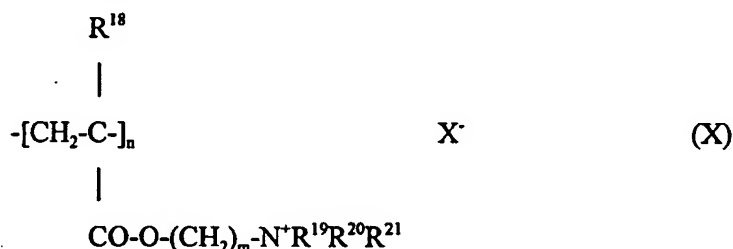
Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römp-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M.Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, daß Polymere (G) die farberhaltende Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes unterstützen können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zugesetzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

Unter kationischen Polymeren (G1) sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche „temporär“ oder „permanent“

kationisch sein kann. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C₁₋₄-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (X),



in der R¹⁸ = -H oder -CH₃ ist, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁₋₄-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X⁻ ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (X) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

R¹⁸ steht für eine Methylgruppe

R¹⁹, R²⁰ und R²¹ stehen für Methylgruppen

m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X⁻ kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylen-glykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (X) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₋₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₋₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,

- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller:

ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF und Kytamer® PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat® 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quarternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-

ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI - Bezeichnungen im „International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook“, (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimopnium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein,

Quaternium-79 Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

Bei den anionischen Polymeren (G2), welche die farberhaltende Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes unterstützen können, handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik® 11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und

30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C₁₃-C₁₄-Isoparaffin) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻ oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere

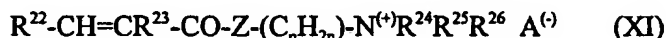
zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

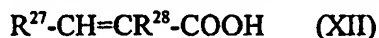
Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

- (a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (XI),



in der R²² und R²³ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R²⁴, R²⁵ und R²⁶ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und A⁽⁻⁾ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

- (b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (XII),



in denen R²⁷ und R²⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R²⁴, R²⁵ und R²⁶ Methylgruppen sind, Z eine NH-

Gruppe und A⁽⁴⁾ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydialkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydialkylsiloxane sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.
- Glycosidisch substituierte Silicone gemäß der EP 0612759 B1.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoterer und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

Die Polymere (G) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin können in den erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen Proteinhydrolysate und/oder Aminosäuren und deren Derivate (H) enthalten sein. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapuron® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Die Proteinhydrolysate oder deren Derivate sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Wirkung der Wirkstoffe (A) durch UV – Filter (I) gesteigert werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315-400 nm)-, im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoessäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoessäureestern.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul[®]M 40, Uvasorb[®]MET, Neo Heliopan[®]BB, Eusolex[®]4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol[®]HS; Neo Heliopan[®]Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydibenzoylmethane; Parsol[®]1789, Eusolex[®]9020), α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester (PEG-25 PABA; Uvinul[®]P 25), 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), Salicylsäure-2-ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan[®]E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul[®]MS

40; Uvasorb®S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol®5000, Eusolex®6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb®20 H, Uvinul®400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex®OCR, Neo Heliopan®Type 303, Uvinul®N 539 SG), o-Aminobenzoesäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan®MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul®D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoesäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoesäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U – Q auf.

Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoesäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoesäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoesäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$, in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für C_{1-4} -Alkylgruppen, R^3 steht für eine C_{1-22} -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und X^- für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die Zahl 3, R^1 und R^2 jeweils für eine Methylgruppe und R^3 entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incro-

quat®UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die farberhaltende Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes kann weiterhin durch eine 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J) gesteigert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des farberhaltenden Wirkstoffes in Kombination mit Derivaten der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Kombination des farberhaltenden Wirkstoffes mit Vitaminen, Provitaminen und Vitaminvorstufen sowie deren Derivaten (K) erwiesen.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). Das β -Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester

wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothersäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Vitamin F. Unter dem Begriff „Vitamin F“ werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3aS,4S, 6aR)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H.

Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

Schließlich läßt sich die Wirkung des farberhaltenden Wirkstoffes (A) auch durch den kombinierten Einsatz mit Pflanzenextrakten (L) steigern.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei,

Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1:10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

Der erfindungsgemäße farberhaltende Wirkstoff kann prinzipiell direkt dem Färbemittel zugegeben werden. Das Aufbringen des farberhaltenden Wirkstoffes auf die gefärbte keratinische Faser kann aber auch in einem getrennten Schritt, entweder vor oder im Anschluß an den eigentlichen Färbeprozess erfolgen. Auch getrennte Behandlungen,

gegebenenfalls auch Tage oder Wochen vor oder nach dem Färbevorgang werden von der erfindungsgemäßen Lehre umfaßt. Bevorzugt kann jedoch die Anwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes nach der Färbung und insbesondere im Färbemittel.

Der Begriff Färbevorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Hinsichtlich der Art, gemäß welcher der erfindungsgemäße farberhaltende Wirkstoff auf die keratinische Faser, insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes (A) auch zur Einstellung des pH – Wertes besonders bevorzugt. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar

ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haar-kur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Farbschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbeverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

Neben dem erfindungsgemäß zwingend erforderlichen farberhaltenden Wirkstoff und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können diese Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dex-

trine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,

- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-isopentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,
- Fettalkohole, insbesondere lineare und/oder gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Monoester von C8 bis C30 - Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- konditionierende Wirkstoffe wie Paraffinöle, pflanzliche Öle, z. B. Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl sowie
- Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,

- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. die oben genannte Monographie von K. H. Schrader verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur Verbesserung der Waschechtheit gefärbter Fasern sowie der Intensivierung der Färbung, insbesondere keratinischer Fasern, die eine Kombination aus

- a. dem Wirkstoff (A) und
- b. einem Polymer (G) enthalten.

Bezüglich weiterer Komponenten dieser Mittel wird auf das oben gesagte verwiesen.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Waschechtheit von Färbungen von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, bei dem ein färbendes Mittel mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet auf die Fasern aufgetragen wird, wobei das Mittel gewünschtenfalls nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

Beispiele

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

1. Wirkungsnachweis

a. Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Kerling (0,5g Kerling, Naturweiß) wurden mittig abgebunden und eine Hälfte gebleicht. Die andere Hälfte wurde zweimal gebleicht und zwei herkömmlichen Dauerwellbehandlungen mit dem Handelsprodukt Poly Lock-Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen einer Dauerwellbehandlung wurden die Fasern jeweils in einem ersten Schritt für 30 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern jeweils erneut gespült und getrocknet.

b. Färbung

Zur Färbung wurde auf die Strähnen eine Mischung aus 1g einer Färbecreme (Handelsprodukt Poly Diadem Pflege-Creme-Coloration 718 Haselnuß) und 1 ml einer wäßrigen 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung aufgetragen und dort 30 Min bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarkonditioniermittel behandelt und anschließend getrocknet.

c. Farbfixierung und Waschverhalten

Nach der Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar für 5 Minuten mit 1g eines Konditioniermittels der Tabelle 1 bei 32°C behandelt, ausgespült, getrocknet und farbmétrisch vermessen. Anschließend hieran wurden die Haarsträhnen mit einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 1,0 Gew.% Texapon® NSO, pH – Wert 6 – 7, 6 mal gewaschen, getrocknet und wiederum farbmétrisch vermessen.

d. Farbmétrische Vermessung

Zur farbmétrischen Vermessung wurde jede Haarsträhne an acht Stellen mit Hilfe des Farbmeßsystemes Text Flash der Firma Datacolor vermessen. Dabei wurde die zu vermessende Probe in einer Einspannvorrichtung am Spektralphotometer fixiert, die Remissionswerte über den Bereich des sichtbaren Lichtes von 390 – 700 nm im Abstand von 10 nm gemessen und über einen Rechner verarbeitet. Das Rechnerprogramm ermittelte die Normfarbwerte nach dem CIELAB-System entsprechend DIN 5033. Die Meßergebnisse des Gesamtfarbabstandes ΔE wurden mit der Software Data Color Tools QC gemäß Formel (I) ausgewertet und in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Standard diente die mit „V“ gekennzeichnete Zusammensetzung

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2} \quad (I)$$

Je größer der ΔE – Wert ist, desto stärker ist die Farbabnahme gegenüber dem Ausgangsfarbwert, das heißt umso schlechter ist die Waschechtheit.

Tabelle 1:

Zusammensetzung / Wirkung	E1	E2	E3	E4	E5	V
Milchsäure	2,0	----	----	----	----	----
Weinsäure	----	2,0	----	----	----	----
Glycerinsäure	----	----	2,0	----	----	----
Glyoxylsäure	----	----	----	2,0	----	----
Ameisensäure	----	----	----	----	2,0	----
Eumulgin® B2 ¹	0,3					
Cetyl/Stearylalkohol	3,3					
Paraffinöl 15 cSt	0,3					
Dehyquart® A-CA ²	2,0					
Citronensäure	0,4					
Phenonip ^{®3}	0,8					
Wasser	ad 100					
ΔE – Wert	6,2	4,5	5,3	2,1	7,0	8,9

- ¹ Cetylstearylalkohol + 20 EO (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)
- ² Trimethylhexadecylammoniumchlorid ca. 25% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride) (COGNIS)
- ³ Hydroxybenzoesäuremethylester-Hydroxybenzoesäureethylester-Hydroxybenzoesäurepropylester-Hydroxybenzoesäurebutylester-Phenoxyethanol-Gemisch (ca. 28 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben) (NIPA)

Anwendungsbeispiele

1. Haarspülung

Eumulgin® B2	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Isopropylmyristat	0,5
Lamesoft® PO 65 ⁴	0,5
Dehyquart® A-CA	2,0
Salcare® SC 96 ⁵	1,0
Citronensäure	0,4
Gluadin® WQ ⁶	2,0
Pyridoxin	1,0
Weinsäure	0,7
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

- ⁴ Gemisch aus Alkylpolyglycosid und Fettsäuremonoglycerid (INCI-Bezeichnung: Coco-Glucoside (and) Glyceryl Oleate)
- ⁵ N,N,N-Trimethyl-2[(methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-Ethanaminiumchlorid-Homopolymer (50 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-37 (and) Propylenglycol Dicaprilate Dicaprate (and) PPG-1 Trideceth-6) (ALLIED COLLOIDS)
- ⁶ Kationisiertes Weizenproteinhydrolysat ca. 31% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)

2. Haarspülung

Eumulgin® B2	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Isopropylmyristat	0,5
Paraffinöl perliquidum 15 cSt. DAB 9	0,3
Dehyquart® L 80 ⁷	0,4
Lamesoft® PO 65	1,5
Cosmedia Guar® C 261 ⁸	1,5
Promois® Milk-CAQ ⁹	3,0
Citronensäure	0,4
Citraconsäure	0,5
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

- ⁷ Bis(cocoylethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat (ca. 76 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Dicocoyethyl Hydroxyethylmonium Methosulfat, Propylene Glycol) (COGNIS)
- ⁸ Guarhydroxypropyltrimethylammonium Chlorid; INCI-Bezeichnung: Guar Hydroxypropyl Trimonium Chloride (COGNIS)
- ⁹ INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein (SEIWA KASEI)

3. Haarkur

Dehyquart® F75 ¹⁰	4,0
Cetyl/Stearylalkohol	4,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	1,5
Dehyquart® A-CA	4,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Salcare® SC 96	1,5
Milchsäure	2,5
Glyoxylsäure	0,5

Amisafe-LMA-60 ^{®11}	1,0
Gluadin [®] W 20 ¹²	3,0
Germall [®] 115 ¹³	1,0
Citronensäure	0,15
Phenonip [®]	0,8
Wasser	ad 100

- ^{10.} Fettalkohole-Methyltriethanolammoniummethylsulfatdialkylester-Gemisch (INCI-Bezeichnung: Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate, Cetearyl Alcohol) (COGNIS)
- ^{11.} INCI-Bezeichnung Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl (Ajinomoto)
- ^{12.} Weizenproteinhydrolysat (20 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Aqua (and) Hydrolyzed Wheat Protein (and) Sodium Benzoate (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Propylparaben) (COGNIS)
- ^{13.} INCI-Bezeichnung: Imidazolidinyl Urea (Sutton Laboratories)

4. Haarkur

Dehyquat [®] L80	2,0
Cetyl/Stearylalkohol	6,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	2,0
Rewoquat [®] W 75 ¹⁴	2,0
Cosmedia Guar [®] C261	0,5
Lamesoft [®] PO 65	0,5
Sepigel [®] 305 ¹⁵	3,5
Honeyquat [®] 50 ¹⁶	1,0
Gluadin [®] WQ	2,5
Gluadin [®] W 20	3,0
Pivalinsäure	1,0
Citronensäure	0,15
Phenonip [®]	0,8
Wasser	ad 100

- ¹⁴ 1-Methyl-2-nortalgalkyl-3-talgfettsäureamidoethylimidazolinium-methosulfat (ca. 75 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Quaternium-27, Propylene Glycol) (WITCO)
- ¹⁵ Copolymer aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (INCI-Bezeichnung: Polyacrylamide (and) C₁₃-C₁₄ Isoparaffin (and) Laureth-7) (SEPPIC)
- ¹⁶ INCI – Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Honey (BROOKS)

5. Haarkur

Dehyquart® F75	0,3
Salcare® SC 96	5,0
Gluadin® WQ	1,5
Lamesoft® PO 65	0,5
Dow Corning® 200 Fluid, 5 cSt. ¹⁷	1,5
Gafquat® 755N ¹⁸	1,5
Glycerinsäure	1,5
Biodocarb® ¹⁹	0,02
Parfümöl	0,25
Wasser	ad 100

- ¹⁷ Polydimethylsiloxan (INCI-Bezeichnung: Dimethicone) (DOW CORNING)
- ¹⁸ Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (19 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-11) (GAF)
- ¹⁹ 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate (INCI-Bezeichnung: Iodopropynyl Butylcarbamate) (MILKER & GRÜNING)

6. Haarkur

Sepigel® 305	5,0
Dow Corning® Q2-5220 ²⁰	1,5
Promois® Milk Q ²¹	3,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Polymer P1 entsprechend DE 3929173	0,6
Genamin® DSAC ²²	0,3

Glykolsäure	1,8
Phenonip®	0,8
Parfümöl	0,25
Wasser	ad 100

- ²⁰ Silicon-Glykol-Copolymer (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol) (DOW CORNING)
- ²¹ INCI-Bezeichnung Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein ca. 30% Aktivsubstanz (SEIWA KASEI)
- ²² Dimethyldistearylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Distearyltrimonium Chloride) (CLARIANT)

7. Shampoo

Texapon® NSO ²³	40,0
Dehyton® G ²⁴	6,0
Polymer JR 400 ²⁵	0,5
Cetiol® HE ²⁶	0,5
Ajidew® NL 50 ²⁷	1,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Gluadin® WQT ²⁸	2,5
Gluadin® W 20	0,5
Panthenol (50%)	0,3
Korksäure	2,0
Vitamin E	0,1
Vitamin H	0,1
Glutaminsäure	0,2
Citronensäure	0,5
Natriumbenzoat	0,5
Parfüm	0,4
NaCl	0,5
Wasser	ad 100

- ²³ Natriumlauryl ethersulfat ca. 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

- ²⁴ INCI – Bezeichnung: Sodium Cocoamphoacetate, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser) (COGNIS)
- ²⁵ quaternierte Hydroxyethylcellulose (INCI – Bezeichnung: Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)
- ²⁶ Polyol-Fettsäure-Ester (INCI – Bezeichnung: PEG-7 Glyceryl Cocoate) (COGNIS)
- ²⁷ Natrium-Salz der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure (50% Aktivsubstanz: INCI-Bezeichnung: Sodium PCA) (AJINOMOTO)
- ²⁸ INCI-Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein (COGNIS)

8. Shampoo

Texapon® NSO	43,0
Dehyton® K ²⁹	10,0
Plantacare® 1200 UP ³⁰	4,0
Lamesoft® PO 65	2,5
Euperlan®PK 3000 ³¹	1,6
Arquad®316 ³²	0,8
Polymer JR® 400	0,3
Gluadin® WQ	4,0
Milchsäure	0,5
Essigsäure	0,5
Äpfelsäure	0,5
Glucamate®DOE 120 ³³	0,5
Natriumchlorid	0,2
Wasser	ad 100

- ²⁹ INCI – Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine ca. 30% Aktivsubstanz (COGNIS)
- ³⁰ C 12 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Lauryl Glucoside) (COGNIS)
- ³¹ Flüssige Dispersion von perlglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)
- ³² Tri-C₁₆-alkylmethylammoniumchlorid (AKZO)

- ³³. ethoxyliertes Methylglucosid-dioleat (CTFA-Bezeichnung: PEG-120 Methyl Glucose Dioleate) (AMERCHOL)

9. Shampoo

Texapon® N 70 ³⁴	21,0
Plantacare® 1200 UP	8,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Gluadin® WQ	1,5
Cutina® EGMS ³⁵	0,6
Honeyquat® 50	2,0
Ajidew® NL 50	2,8
Antil® 141 ³⁶	1,3
Valeriansäure	2,0
Natriumchlorid	0,2
Magnesiumhydroxid	ad pH 4,5
Wasser	ad 100

- ³⁴. Natriumlauryl ethersulfat mit 2 Mol EO ca. 70% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

- ³⁵. Ethylenglykolmonostearat (ca. 25-35% Monoester, 60-70% Diester; INCI:Bezeichnung: Glycol Stearate) (COGNIS)

- ³⁶. Polyoxyethylen-propylenglykoldioleat (40 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate) (GOLDSCHMIDT)

10. Shampoo

Texapon® K 14 S ³⁷	50,0
Dehyton® K	10,0
Plantacare® 818 UP ³⁸	4,5
Lamesoft® PO 65	2,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Cutina® AGS ³⁹	2,0
D-Panthenol	0,5
Glucose	1,0

...

Oxalsäure	0,8
Salicylsäure	0,4
Natriumchlorid	0,5
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

- ³⁷. Natriumlaurylmyristylethersulfat ca 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (COGNIS)
- ³⁸. C 8 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Coco Glucoside) (COGNIS)
- ³⁹. Ethylenglykolstearat (ca. 5-15% Monoester, 85-95% Diester; INCI - Bezeichnung: Glycol Distearate) (COGNIS)

11. Haarkur

Celquat® L 200 ⁴⁰	0,6
Luviskol® K30 ⁴¹	0,2
D-Panthenol	0,5
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Dehyquart® A-CA	1,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Sebacinsäure	1,0
Asparaginsäure	0,3
Gluadin® W 40 ⁴²	1,0
Natrosol® 250 HR ⁴³	1,1
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

- ⁴⁰. quaterniertes Cellulose-Derivat (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-4) (DELFT NATIONAL)
- ⁴¹. Polyvinylpyrrolidon (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)
- ⁴². Partialhydrolysat aus Weizen ca. 40% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Gluten Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)
- ⁴³. Hydroxyethylcellulose (AQUALON)

12. Färbecreme

C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol	1,2
Lanette® O ⁴⁴	4,0
Eumulgin® B 2	0,8
Cutina® KD 16 ⁴⁵	2,0
Lamesoft® PO 65	4,0
Natriumsulfit	0,5
L(+)-Ascorbinsäure	0,5
Ammoniumsulfat	0,5
1,2-Propylenglykol	1,2
Polymer JR® 400	0,3
p-Aminophenol	0,35
p-Toluyldiamin	0,85
2-Methylresorcin	0,14
6-Methyl-m-aminophenol	0,42
Cetiol® OE ⁴⁶	0,5
Honeyquat® 50	1,0
Ajidew® NL 50	1,2
Gluadin® WQ	1,0
Glycerinsäure	0,5
Ammoniak	1,5
Wasser	ad 100

⁴⁴ Cetylstearylalkohol (INCI – Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (COGNIS)⁴⁵ Selbstemulgierendes Gemisch aus Mono- / Diglyceriden höherer gesättigter Fettsäuren mit Kaliumstearat (INCI – Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE) (COGNIS)⁴⁶ Di-n-octylether (INCI – Bezeichnung: Dicaprylyl Ether) (COGNIS)

13. Entwicklerdispersion für Färbecreme 12.

Texapon® NSO	2,1
Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0
Turpinal® SL ⁴⁷	1,7

Latekoll® D ⁴⁸	12,0
Lamesoft® PO 65	2,0
Gluadin® WQ	0,3
Salcare® SC 96	1,0
Asparaginsäure	0,1
Ameisensäure	0,8
Wasser	ad 100

⁴⁷. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Etidronic Acid) (COGNIS)

⁴⁸. Acrylester-Methacrylsäure-Copolymer (25 % Aktivsubstanz) (BASF)

14. Tönungsshampoo

Texapon® N 70	14,0
Dehyton® K	10,0
Akypo® RLM 45 NV ⁴⁹	14,7
Plantacare® 1200 UP	4,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,3
Cremophor® RH 40 ⁵⁰	0,8
Adipinsäure	0,3
Benzoessäure	0,3
Elaidinsäure	0,3
Farbstoff C.I. 12 719	0,02
Farbstoff C.I. 12 251	0,02
Farbstoff C.I. 12 250	0,04
Farbstoff C.I. 56 059	0,03
Konservierung	0,25
Parfümöl	q.s.
Eutanol® G ⁵¹	0,3
Gluadin® WQ	1,0

Honeyquat® 50	1,0
Salcare® SC 96	0,5
Wasser	ad 100
49. Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktivsubstanz) (CHEM-Y)	
50. Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (INCI - Bezeichnung: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil) (BASF)	
51. 2-Octyldodecanol (Guerbet-Alkohol) (INCI - Bezeichnung: Octyldodecanol) (COGNIS)	

15. Cremedauerwelle

Wellcreme

Plantacare® 810 UP ⁵²	5,0
Thioglykolsäure	8,0
Turpinal® SL	0,5
Ammoniak (25%ig)	7,3
Ammoniumcarbonat	3,0
Cetyl/Stearyl-Alkohol	5,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Guerbet-Alkohol	4,0
Salcare® SC 96	3,0
Gluadin® WQ	2,0
Glutarsäure	0,2
Camphersäure	0,5
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

52. C₈-C₁₀-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,6 (ca. 60% Aktivsubstanz)
(COGNIS)

Fixierlösung

Plantacare® 810 UP	5,0
gehärtetes Rizinusöl	2,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Kaliumbromat	3,5
Nitrilotriessigsäure	0,3
Zitronensäure	0,2
Merquat® 550 ⁵³	0,5
Hydagen® HCMF ⁵⁴	0,5
Weinsäure	0,5
Gluadin® WQ	0,5
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

⁵³. Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer (8 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Polyquaternium 7) (MOBIL OIL)

⁵⁴. Chitosan Pulver (INCI – Bezeichnung: Chitosan) (COGNIS)

Patentansprüche

1. Verwendung von kurzkettigen Carbonsäuren (A) mit einem Molekulargewicht kleiner als 750 als Wirkstoff zur Farbstabilisierung der Färbung keratinischer Fasern in kosmetischen Mitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit Polymeren (G) eingesetzt werden.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit Tensiden (E) eingesetzt werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit Fettstoffen (D) eingesetzt werden.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit Proteinhydrolysaten und/oder deren Derivaten (H) eingesetzt werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit UV – Filtern (J) eingesetzt werden.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit Oxidationsfarbstoffvorprodukten (B) eingesetzt werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) in Kombination mit direktziehenden Farbstoffen (C) eingesetzt werden.
9. Verfahren zur Verbesserung der Farbstabilität der Färbung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel mit gemäß einem der

Ansprüche 1 bis 8 verwendeten Wirkstoff auf die Fasern aufgetragen wird, wobei das Mittel nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

10. Mittel zur Verbesserung der Waschechtheit gefärbter Fasern sowie der Intensivierung der Färbung, insbesondere keratinischer Fasern, die eine Kombination aus
- a. dem Wirkstoff (A) und
 - b. einem Polymer (G) enthalten.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/032386 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13, 7/06**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11699

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Oktober 2001 (10.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 51 773.0 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLEEN, Astrid**

[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath (DE). **HÖF-
FKES, Horst** [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,
40595 Düsseldorf (DE). **MÖLLER, Hinrich** [DE/DE];
Haydnstrasse 27, 40789 Monheim (DE). **HOWORKA,**
Wilfried [DE/DE]; Kappeler Strasse 22, 40597 Düsseldorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 7. November 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/032386 A3

(54) Title: **NOVEL USE OF SHORT-CHAINED CARBOXYLIC ACIDS**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON KURZKETTIGEN CARBONSÄUREN**

(57) Abstract: According to the invention, short-chained carboxylic acids can be used to significantly increase the colour stability of dyed fibres, especially keratinous fibres.

(57) Zusammenfassung: Durch die Verwendung von kurzkettigen Carbonsäuren wird die Farbstabilität gefärbter Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, deutlich erhöht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter J Application No
PCT/EP 01/11699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 408 167 A (CLAIROL INC) 13 August 1965 (1965-08-13) page 3, line 1 - line 21 ---	1-10
X	EP 0 437 114 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17 July 1991 (1991-07-17) claims; examples ---	1-10
X	US 5 575 991 A (SCHMENGER JUERGEN ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) claims; examples ---	1-10
X	DE 195 30 998 A (GOLDWELL GMBH) 27 February 1997 (1997-02-27) examples ---	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 2002

Date of mailing of the international search report

25/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ESPINOSA, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11699

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 17 626 A (KAO CORP) 13 November 1997 (1997-11-13) examples	1-10
X	US 5 951 969 A (GOLINSKI FRANK ET AL) 14 September 1999 (1999-09-14) claims; examples	1-10
X	DE 197 13 696 C (GOLDWELL GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claims; examples	1-10
X	DE 197 13 698 C (GOLDWELL GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claims	1-10
X	DE 197 21 785 C (GOLDWELL GMBH) 3 September 1998 (1998-09-03) claims; examples	1-10
X	DE 197 21 797 C (GOLDWELL GMBH) 3 September 1998 (1998-09-03) claims; examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/11699

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1408167	A	13-08-1965	CH 479301 A	15-10-1969
			DE 1444216 A1	21-11-1968
			GB 995948 A	23-06-1965
			SE 317157 B	10-11-1969
			US 3488138 A	06-01-1970
EP 0437114	A	17-07-1991	AT 103167 T	15-04-1994
			AU 630535 B2	29-10-1992
			AU 6867391 A	11-07-1991
			BR 9100020 A	22-10-1991
			CA 2033626 A1	11-07-1991
			DE 69007604 D1	28-04-1994
			DE 69007604 T2	18-08-1994
			EP 0437114 A1	17-07-1991
			ES 2062424 T3	16-12-1994
			IN 171299 A1	05-09-1992
			JP 5320029 A	03-12-1993
			JP 7023292 B	15-03-1995
			ZA 9100079 A	30-09-1992
US 5575991	A	19-11-1996	DE 4325817 A1	02-02-1995
			BR 9403113 A	11-04-1995
			DE 59408227 D1	17-06-1999
			EP 0636357 A1	01-02-1995
			ES 2068797 T1	01-05-1995
			JP 7053337 A	28-02-1995
DE 19530998	A	27-02-1997	DE 19530998 A1	27-02-1997
			AT 200614 T	15-05-2001
			DE 59606794 D1	23-05-2001
			EP 0761200 A2	12-03-1997
			JP 9100224 A	15-04-1997
DE 19617626	A	13-11-1997	DE 19617626 A1	13-11-1997
US 5951969	A	14-09-1999	DE 19635877 C1	12-02-1998
			AT 197891 T	15-12-2000
			DE 59702711 D1	11-01-2001
			DK 827737 T3	05-03-2001
			EP 0827737 A2	11-03-1998
			JP 10087445 A	07-04-1998
DE 19713696	C	04-06-1998	DE 19713696 C1	04-06-1998
DE 19713698	C	04-06-1998	DE 19713698 C1	04-06-1998
DE 19721785	C	03-09-1998	DE 19721785 C1	03-09-1998
DE 19721797	C	03-09-1998	DE 19721797 C1	03-09-1998

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13 A61K7/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 1 408 167 A (CLAIROL INC) 13. August 1965 (1965-08-13) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 21	1-10
X	EP 0 437 114 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 17. Juli 1991 (1991-07-17) Ansprüche; Beispiele	1-10
X	US 5 575 991 A (SCHMENGER JUERGEN ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) Ansprüche; Beispiele	1-10
X	DE 195 30 998 A (GOLDWELL GMBH) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Beispiele	1-10
	-/-	

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausser/ührt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Forschungsberichts

25/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ESPINOSA. M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 17 626 A (KAO CORP) 13. November 1997 (1997-11-13) Beispiele -----	1-10
X	US 5 951 969 A (GOLINSKI FRANK ET AL) 14. September 1999 (1999-09-14) Ansprüche; Beispiele -----	1-10
X	DE 197 13 696 C (GOLDWELL GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Ansprüche; Beispiele -----	1-10
X	DE 197 13 698 C (GOLDWELL GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Ansprüche -----	1-10
X	DE 197 21 785 C (GOLDWELL GMBH) 3. September 1998 (1998-09-03) Ansprüche; Beispiele -----	1-10
X	DE 197 21 797 C (GOLDWELL GMBH) 3. September 1998 (1998-09-03) Ansprüche; Beispiele -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter es Aktenzeichen

PCT/EP 01/11699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1408167 A	13-08-1965	CH 479301 A	15-10-1969
		DE 1444216 A1	21-11-1968
		GB 995948 A	23-06-1965
		SE 317157 B	10-11-1969
		US 3488138 A	06-01-1970
EP 0437114 A	17-07-1991	AT 103167 T	15-04-1994
		AU 630535 B2	29-10-1992
		AU 6867391 A	11-07-1991
		BR 9100020 A	22-10-1991
		CA 2033626 A1	11-07-1991
		DE 69007604 D1	28-04-1994
		DE 69007604 T2	18-08-1994
		EP 0437114 A1	17-07-1991
		ES 2062424 T3	16-12-1994
		IN 171299 A1	05-09-1992
		JP 5320029 A	03-12-1993
		JP 7023292 B	15-03-1995
		ZA 9100079 A	30-09-1992
US 5575991 A	19-11-1996	DE 4325817 A1	02-02-1995
		BR 9403113 A	11-04-1995
		DE 59408227 D1	17-06-1999
		EP 0636357 A1	01-02-1995
		ES 2068797 T1	01-05-1995
		JP 7053337 A	28-02-1995
DE 19530998 A	27-02-1997	DE 19530998 A1	27-02-1997
		AT 200614 T	15-05-2001
		DE 59606794 D1	23-05-2001
		EP 0761200 A2	12-03-1997
		JP 9100224 A	15-04-1997
DE 19617626 A	13-11-1997	DE 19617626 A1	13-11-1997
US 5951969 A	14-09-1999	DE 19635877 C1	12-02-1998
		AT 197891 T	15-12-2000
		DE 59702711 D1	11-01-2001
		DK 827737 T3	05-03-2001
		EP 0827737 A2	11-03-1998
		JP 10087445 A	07-04-1998
DE 19713696 C	04-06-1998	DE 19713696 C1	04-06-1998
DE 19713698 C	04-06-1998	DE 19713698 C1	04-06-1998
DE 19721785 C	03-09-1998	DE 19721785 C1	03-09-1998
DE 19721797 C	03-09-1998	DE 19721797 C1	03-09-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.